

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005893

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-094019
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

05.4.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2005/005893

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月29日

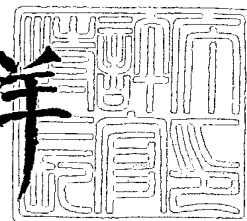
出願番号
Application Number: 特願2004-094019
[ST. 10/C]: [JP2004-094019]

出願人
Applicant(s): 京セラ株式会社

2004年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3109390

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000346851
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/08
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
 【氏名】 鶴丸 尚文
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
 【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005337
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも 1 つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の積層方向の両端面に圧電材料よりなる保護層を配し、前記積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記保護層に金属を分散させることを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項 2】

前記金属の融点が前記積層体の焼成温度に対して 1.6 倍以下であることを特徴とする請求項 1 記載の積層型圧電素子。

【請求項 3】

前記金属が Ag、Pd、Cu、Ca、Na、Pb、Ni のうち少なくとも 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の積層型圧電素子。

【請求項 4】

前記金属の分散量が前記保護層に対して 0.001～1.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 5】

前記保護層の厚みが 0.1～2.0 mmであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 6】

前記金属が前記内部電極を構成する金属を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 7】

前記内部電極が Ag と Pd を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項 8】

前記内部電極中の Ag の含有量を M1（質量%）、Pd の含有量を M2（質量%）としたとき、 $85 \leq M1 < 100$ 、 $0 < M2 \leq 15$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする請求項 7 記載の積層型圧電素子。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の積層方向の両端面に圧電材料よりなる保護層を配し、前記積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子の製造方法において、前記保護層を有する柱状積層体の両端面に金属層を形成し、前記柱状積層体を焼結した後に、前記金属層を除去する工程を含むことを特徴とする積層型圧電素子の製造方法。

【請求項 10】

前記金属層の厚みが 5 mm 以下であることを特徴とする請求項 9 記載の積層型圧電素子の製造方法。

【請求項 11】

噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納された請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型圧電素子およびその製造方法ならびにこれを用いた噴射装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層型圧電素子および噴射装置に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子および噴射装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、積層型圧電素子を用いたものとしては、圧電体と内部電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータには、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、薄膜化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが優位性を示しつつある。

【0003】

図5は、従来の積層型圧電素子の断面の一部を示すもので、圧電体51と内部電極52が交互に積層されているが、内部電極52は圧電体51の主面全体には形成されておらず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極52を左右互い違いに積層することで、積層型電子部品の側面に形成された外部電極54に内部電極52を一層おきに交互に接続した構造となっている。そして積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極54にさらにリード線（図示なし）を半田により接続固定されていた。

【0004】

このような積層型圧電素子の製造方法としては、圧電体51となるセラミックグリーンシートに内部電極52となる内部電極ペーストを所定の電極構造となるようなパターンで印刷し、この内部電極ペーストが塗布されたグリーンシートを複数積層して得られた積層成形体を作製し、これを焼成し、側面に外部電極54となる導電性ペーストを焼き付けることによって、積層型圧電素子を作製していた（特許文献1参照）。

【0005】

このような積層型圧電素子は、一般的には圧電体51と内部電極52が交互に積層されて圧電層63が形成され、その積層方向における上下の両主面には保護層62が積層されている。このような積層型圧電素子は、保護層62に電極61を含まないものが普通であるが、圧電層63と保護層62の間で焼成時に収縮の差が生じ、応力が発生したり、クラックが発生したりすることを防止するために、保護層62に圧電層63と同様の電極61を積層し、焼成後に起こるクラックを防止している（特許文献2参照）

なお、内部電極52としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、さらに、圧電体51と内部電極52を同時焼成するために、内部電極52の金属組成は、銀70質量%、パラジウム30質量%にして用いていた（特許文献3参照）。

【特許文献1】 特開昭61-133715号公報

【特許文献2】 特開平9-270540号公報

【特許文献3】 実開平1-130568号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、積層型圧電アクチュエータは通常の積層型電子部品（例えば積層型セラミックコンデンサ）と異なり、通電に伴い圧電体51の磁器が変形する特徴がある。即ち

、駆動回数と圧電体 51 の磁器変形回数が同じである。また、近年においては、小型の積層型圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するためにより高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが望まれている。

【0007】

しかしながら、特許文献 2 の改善では、高い電圧を印加し、特に長時間連続駆動を行った場合、保護層 12 を形成する電極 61 と圧電層 63 の界面にクラックが発生し、アクチュエータとしての機能が損なわれ、耐久性に問題があった。

【0008】

そこで、本発明は、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータを長期間連続駆動させた場合でも、耐久性に優れた積層型圧電素子および噴射装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述の課題に鑑み、本発明の積層型圧電素子は、少なくとも 1 つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の積層方向の両端面に圧電材料よりなる保護層を配し、前記積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記保護層に金属を分散させることを特徴とする。

【0010】

さらに、前記金属の融点が前記積層体の焼成温度に対して 1.6 倍以下であることを特徴とする。

【0011】

さらに、前記金属が Ag、Pd、Cu、Ca、Na、Pb、Ni のうち少なくとも 1 種以上であることを特徴とする。

【0012】

さらに、前記金属の分散量が前記保護層に対して 0.001～1.0 質量%であることを特徴とする。

【0013】

さらに、前記保護層の厚みが 0.1～2.0 mmであることを特徴とする。

【0014】

さらに、前記金属が前記内部電極を構成する金属を含有することを特徴とする。

【0015】

さらに、前記内部電極が Ag と Pd を含有することを特徴とする。

【0016】

さらに、前記内部電極中の Ag の含有量を M1 (質量%)、Pd の含有量を M2 (質量%) としたとき、 $85 \leq M1 < 100$ 、 $0 < M2 \leq 15$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする。

【0017】

また、本発明の積層型圧電素子の製造方法は、少なくとも 1 つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の積層方向の両端面に圧電材料よりなる保護層を配し、前記積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一対の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子の製造方法において、前記保護層を有する柱状積層体の両端面に金属層を形成し、前記柱状積層体を焼結した後に、前記金属層を除去する工程を含むことを特徴とする。

【0018】

さらに、前記金属層の厚みが 5 mm 以下であることを特徴とする。

【0019】

また、本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器に収納され、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

このように、本発明の積層型圧電素子によれば、前記保護層に金属を分散させることで、保護層と圧電層との間に生じる焼成収縮時の応力を緩和および均一化することができるため、高電圧、長時間の連続的な使用においても耐久性が向上し、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することができる。

【0021】

また、前記金属の融点が前記積層体の焼成温度に対して1.6倍以下であることにより、保護層12の中への金属の拡散効果を高めることが可能となる。

【0022】

また、前記金属がAg、Pd、Cu、Ca、Na、Pb、Niのうち少なくとも1種以上であることにより、保護層12中への金属の拡散効率が高まると同時に、保護層12中の金属の分散を均一とすることが可能となる。

【0023】

また、前記金属の分散量が前記保護層に対して0.001～1.0質量%であることにより、保護層12の絶縁性を損なうことなく、積層型圧電素子10の焼成時に、保護層12と圧電層11の焼成収縮差を小さくすることができ、焼成後の残留応力の少ない積層型圧電素子10を得ることができる。

【0024】

また、前記保護層の厚みが0.1～2.0mmであると、金属が保護層12中に均一に分散されるとともに、積層型圧電素子10の連続駆動時の振動による応力に耐えることが可能となる。

【0025】

また、前記内部電極がAgとPdを含有し、さらに、前記内部電極中のAgの含有量をM1（質量%）、Pdの含有量をM2（質量%）としたとき、 $85 \leq M1 < 100$ 、 $0 < M2 \leq 15$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することにより、内部電極2の比抵抗を下げ、内部電極2の発熱を押さえることが可能となるため、連続駆動時の積層型圧電素子10の耐久性を向上する。また、内部電極2中のAgの圧電体1へのマイグレーション抑制も可能となり、さらに高い耐久性を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

図1は本発明の積層型圧電素子の一実施例を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電層、内部電極層、保護層の積層状態を示す断面図である。

【0027】

本発明の積層型圧電素子10は、図1に示すように、圧電体1と内部電極2とを交互に積層してなる圧電層11の一对の対向側面において、内部電極2が露出した端部と、一層おきに電氣的に導通する一对の外部電極4が接合されている。さらに、圧電層11の上下には圧電体1を積層した保護層12が積層されている。ここで、本発明の積層型圧電素子10を積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極4にリード線6を半田により接続固定し、前記リード線6を外部電圧供給部に接続すればよい。

【0028】

内部電極2は銀—パラジウム等の金属材料で形成しているので、内部電極2を通じて各圧電体1に所定の電圧を印加し、圧電体1を逆圧電効果による変位を起こさせる作用を有する。これに対して、保護層12は内部電極2が配されていない複数の圧電体1の層であるため、電圧を印加しても変位を生じない。

【0029】

そして本発明の積層型圧電素子10では、本発明者が鋭意検討の結果、図1(b)に示すように、保護層12に金属14を分散させることにより、積層型圧電素子10の焼成時に、保護層12と圧電層11の焼成収縮差を緩和し、残留応力の極めて少ない積層型圧電素子を得られる。また、分散された金属14が積層体10aの焼成時に焼結を促進させ、緻密質な積層体10aを得られるために、積層型圧電素子10の連続駆動時における振動

による応力にも耐えることが可能となったので、耐久性が向上し、長時間使用しても信頼性の高いものとなることを見出した。また、分散とは、金属元素が保護層 12 の表面から保護層 12 の内部へ拡散することであり、金属 14 の分散は E P M A (E l e c t r o n P r o b e M i c r o A n a l y s i s) 法等の分析方法で特定できる。具体的には、保護層の任意の断面を E P M A で分析すると金属の分布状態を確認することができる。

【0030】

さらに、保護層 12 に分散させる金属 14 の融点は、積層型圧電素子の焼成温度に対して、1.6 倍以下であることが望ましい。これは、上記した融点より高い融点を有する金属 14 では保護層 12 の中で、金属の拡散効率が悪くなるからである。尚、金属 14 を 2 種類以上添加する場合や、2 種類以上からなる合金を添加する場合は、各々の金属の融点が積層型圧電素子の焼成温度に対して、1.6 倍以下である必要がある。但し、保護層 12 中への分散に寄与しない金属に関しては、上記した融点以下である必要はないことは言うまでもない。

【0031】

そして、保護層 12 に分散させる金属 14 は、A g、P d、C u、C a、N a、P b、N i のうち少なくとも 1 種以上であることが望ましい。これは、これらの金属 14 は、積層体 10 a の焼成温度付近、もしくは焼成温度よりも低い融点をもつため、積層体 10 a の焼成中に保護層 12 への拡散を活性化し、保護層 12 中で金属 14 の均一な分散を促す。

【0032】

一方で、金属 14 を保護層 12 に分散させる量としては、保護層 12 に対して 0.001 ~ 1.0 質量%であることが望ましい。これは、0.001 質量%以下では、保護層 12 と圧電層 11 との焼成時の収縮差や収縮のプロファイルが異なり、両者の間で大きな歪を生じ、最悪の場合、焼成後にデラミネーションが生じたり、または、長時間の使用でデラミネーションが生じやすくなる。また、分散させる金属 14 が 1.0 質量%より大きいと保護層 12 の絶縁性が劣化し、保護層としての機能を損なう。また、保護層 12 の焼成後の残留応力をさらに低減させ、積層型圧電素子の焼成後の不良を無くすために、保護層 12 に対して金属 14 の含有量を、0.05 質量% ~ 1.0 質量%とすることがさらに好ましい。また、積層型圧電素子の連続駆動時の振動により応力に対しても高い信頼性を得るためには、金属 12 の含有量を 0.1 質量% ~ 1.0 質量%とすることがさらに好ましい。また、保護層 12 に対する金属 14 の含有量の測定は、I C P (I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a A t o m i c) 発光分析により定量することができる。

【0033】

さらに、保護層 12 の厚みは 0.1 mm ~ 2.0 mm であることが好ましい。これは、0.1 mm 以下では保護層 12 が薄いため、積層型圧電素子 10 の連続駆動時に発生する振動による応力により、保護層 12 が破壊する場合がある。また、2.0 mm より厚いと金属 14 を保護層 12 に分散し難くなる。ここで、保護層 12 中で金属 14 の分散度合いが悪いと、金属が多く分散している部分と金属の分散が少ない部分との焼成収縮の量や収縮のプロファイルに差が生じるために、焼成収縮時に大きな歪を生じ、焼成後にデラミネーションが生じたり、また、長時間の使用でデラミネーションが生じやすくなる。尚、保護層 12 は積層体 10 a の積層方向における両端面に配されているが、保護層 12 の厚みとは、前記両端面のうちどちらか一方の端面に配されている保護層 12 の厚みを示している。

【0034】

また、保護層 12 に分散させる金属 14 を、内部電極 2 を構成する金属組成とすることが望ましい。これは、内部電極 2 を構成する金属以外のものを使用すると、積層体 10 a の焼成時に保護層 12 と内部電極 2 を含む圧電層 13 の焼成収縮プロファイルが異なるため、焼成収縮により応力が発生する場合があるからである。

【0035】

さらに、内部電極 2 中の Ag の含有量を M1 (質量%)、Pd の含有量を M2 (質量%) としたとき、 $85 \leq M1 < 100$ 、 $0 < M2 \leq 15$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物とすることが好ましい。これは、Pd が 15 質量%を超えると、内部電極 2 の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極 2 が発熱する場合があるからである。また、内部電極 2 中の Ag の圧電体 1 へのマイグレーションを抑制するために、Pd が 0.001 質量%以上 15 質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子 10 の耐久性を向上させるという点では、0.1 質量%以上 10 質量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は 0.5 質量%以上 9.5 質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は 2 質量%以上 8 質量%以下がさらに好ましい。

【0036】

ここで、Ag が 85 質量%未満になると、内部電極 2 の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子 10 を連続駆動させた場合、内部電極 2 が発熱する場合があるからである。また、内部金属 2 中の Ag の圧電体 1 へのマイグレーションを抑制するために、Ag が 85 質量%以上 99.999 質量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子 10 の耐久性を向上させるという点では、90 質量%以上 99.9 質量%以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は 90.5 質量%以上 99.5 質量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は 92 質量%以上 98 質量%以下がさらに好ましい。

【0037】

さらに、焼成温度が 900℃以上 1200℃以下であることが好ましい。これは、焼成温度が 900℃以下では、焼成温度が低いため焼成が不十分となり、緻密な圧電体 1 を作製することが困難になる。また、焼成温度が 1200℃を超えると、焼成時の内部電極 2 の収縮と圧電体 1 の収縮のずれから起因した応力が大きくなり、積層型圧電素子 10 の連続駆動時にクラックが発生する可能性があるからである。

【0038】

また、本発明の積層型圧電素子 10 の側面に端部が露出する内部電極 2 と端部が露出しない内部電極 2 とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極 2 と外部電極 4 間の圧電体 1 部分に溝 3 が形成されており、この溝内に、圧電体 1 よりもヤング率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。これにより、このような積層型圧電素子 10 では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極 2 の発熱を抑制することができる。

【0039】

また、外部電極 4 が 3 次元網目構造をなす多孔質導電体からなるのが望ましい。外部電極 4 が 3 次元網目構造をなす多孔質導電体で構成されていなければ、外部電極 4 はフレキシブル性を有しないため、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従できなくなるので、外部電極 4 の断線や外部電極 4 と内部電極 2 の接点不良が生じる場合がある。ここで、3 次元網目構造とは、外部電極 4 にいわゆる球形のボイドが存在している状態を意味するのではなく、外部電極 4 を構成する導電材粉末とガラス粉末が、比較的低温で焼き付けられている為に、焼結が進みきらずにボイドがある程度連結した状態で存在し、外部電極 4 を構成する導電材粉末とガラス粉末が 3 次的に連結、接合した状態を示唆している。

【0040】

あるいは、外部電極 4 中の空隙率が 30～70 体積%であることが望ましい。ここで、空隙率とは、外部電極 4 中に占める空隙 4a の比率である。これは、外部電極 4 中の空隙率が 30 体積%より小さければ、外部電極 4 が積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力に耐えきれずに、外部電極 4 が断線する可能性がある。また、外部電極 4 中の空隙率が 70 体積%を超えると、外部電極 4 の抵抗値が大きくなるため、大電流を流した際に外部電極 4 が局所発熱を起こして断線してしまう可能性がある。

【0041】

さらに、外部電極 4 の圧電体 1 側表層部にガラスリッチ層が形成されていることが望ましい。これは、ガラスリッチ層が存在しないと、外部電極 4 中のガラス成分との接合が困難になるため、外部電極 4 が圧電体 1 との強固な接合が容易でなくなる可能性がある。

【0042】

また、外部電極 4 を構成するガラスの軟化点 (°C) が、内部電極 2 を構成する導電材の融点 (°C) の 4/5 以下であることが望ましい。これは、外部電極 4 を構成するガラスの軟化点が、内部電極 2 を構成する導電材の融点の 4/5 を超えると、外部電極 4 を構成するガラスの軟化点と内部電極 2 を構成する導電材の融点と同程度の温度になるため、外部電極 4 を焼き付ける温度が必然的に内部電極 2 を構成する融点に近づくので、外部電極 4 の焼き付けの際に、内部電極 2 及び外部電極 4 の導電材が凝集して拡散接合を妨げたり、また、焼き付け温度を外部電極 4 のガラス成分が軟化するのに十分な温度に設定できないため、軟化したガラスによる十分な接合強度を得ることができない場合がある。

【0043】

さらに、外部電極 4 を構成するガラスを非晶質にすることが望ましい。これは、結晶質のガラスでは、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を外部電極 4 が吸収できないので、クラック等が発生する場合がある。

【0044】

さらに、外部電極 4 の厚みが圧電体 1 の厚みよりも薄いことが望ましい。これは、外部電極 4 の厚みが圧電体 1 の厚みよりも厚いと、外部電極 4 の強度が増大するため、積層体 10 が伸縮する際に、外部電極 4 と内部電極 2 の接合部の負荷が増大し、接点不良が生じる場合がある。

【0045】

さらに、外部電極 4 の外面に、図 2 に示すように、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材 7 を設けることが望ましい。外部電極 4 の外面に導電性補助部材 7 を設けないと、積層型圧電素子 10 に大電流を流して駆動する際に、外部電極 4 が大電流に耐えきれずに局所発熱してしまい、断線する可能性がある。

【0046】

また、外部電極 4 の外面にメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を使用しないと、積層型圧電素子 10 の伸縮による応力が外部電極 4 に直接作用することにより、駆動中の疲労によって外部電極 4 が積層型圧電素子 10 の側面から剥離しやすくなる可能性がある。

【0047】

さらに、導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。これは、ポリイミド樹脂を使用することにより、積層型圧電素子 10 を高温下で駆動させる際にも、比較的高い耐熱性を有するポリイミド樹脂を使用することによって、導電性接着剤が高い接着強度を維持しやすい。

【0048】

さらに、導電性粒子が銀粉末であることが望ましい。これは、導電性粒子に比較的抵抗値の低い銀粉末を使用することによって、導電性接着剤における局所発熱を抑制しやすい。

【0049】

次に、本発明の積層型圧電素子 10 の製法を説明する。

【0050】

本発明の積層型圧電素子 10 は、まず、 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 等からなるペロブスカイト型酸化物の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラール系等の有機高分子から成るバインダーと、DOP (フタル酸ジオチル)、DBP (フタル酸ジブチル) 等の可塑剤とを混合し、かつ、上記不純物の範囲としたスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等のテープ成型法により圧電体 1 となるセラミックグリーンシートを作製する。

【0051】

次にこのグリーンシートを任意の大きさにカットし、枠に固定する。

【0052】

次に、銀-パラジウムの内部電極2を構成する金属粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1~40 μ mの厚みに印刷し圧電層11用のグリーンシートを用意する。

【0053】

次に、保護層12用のグリーンシートを用意する。

【0054】

そして、上面に導電性ペーストが印刷された圧電層11用のグリーンシートと保護層12用のグリーンシートを圧電層11の上下に保護層12を0.1~2.0mmの厚さとなるように複数積層し、同時に圧力をかけて密着させる。このように、グリーンシートを枠に固定し、保護層12と圧電層11を同時に密着させる。

【0055】

この後、グリーンシートを適当な大きさにカットし、図3に示すように、保護層12を配した積層体10aの両端面に金属成分を有する導電性ペースト（例えば、Ag、Pd、Cu、Ca、Na、Ni、Pb等）を用いて金属層8を印刷する。その後、所定の温度で脱バインダーを行った後、900~1200℃で焼成し、焼成後に金属層8を平面研削盤等により除去することによって積層体10aが作製される。

【0056】

ここで、金属層8の厚みが5mm以下であることが望ましい。これは、金属層8の厚みが5mmを超えると、積層体10aの焼成時に金属層8と保護層12の焼成収縮の差により、金属層8に割れが発生する可能性があるからである。

【0057】

その後、積層体10aの側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とを交互に形成して、端部が露出していない内部電極2と外部電極4間の圧電体1部分に溝3を形成して、この溝3内に、圧電体1よりもヤング率の低い、樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。ここで、前記溝3は内部ダイシング装置等で圧電層11の側面に外部電極4は構成する導電材は積層型圧電素子10の伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。

【0058】

ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形し、乾燥した（溶媒を飛散させた）シートの生密度を6~9g/cm³に制御し、このシートを、圧電層11の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点（965℃）以下の温度で、且つ焼成温度（℃）の4/5以下の温度で焼き付けを行うことにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4を形成することができる。

【0059】

なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、粒子間のネック部を有効的に形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極2を拡散接合させ、また、外部電極4中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極4と柱状圧電層11側面とを部分的に接合させるという点から、550~700℃が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500~700℃が望ましい。

【0060】

焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効的な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極4が緻密になりすぎてしまい、結果として外部電極4のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができずに外部電極4が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。

【0061】

一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極2端部と外部電極4の間で十分に拡散接合がなされないために、粒子間のネック部が形成されず、駆動時に内部電極2と外部電極4の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。

【0062】

なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50 μ m以下がよい。

【0063】

次に、外部電極4を形成した圧電層11をシリコンゴム溶液に浸漬するとともに、シリコンゴム溶液を真空脱気することにより、圧電層11の溝3内部にシリコンゴムを充填し、その後シリコンゴム溶液から圧電層11を引き上げ、圧電層11の側面にシリコンゴムをコーティングする。その後、溝3内部に充填、及び圧電層11の側面にコーティングした前記シリコンゴムを硬化させることにより、本発明の積層型圧電素子10が完成する。

【0064】

そして、外部電極4にリード線6を接続し、該リード線6を介して一对の外部電極4に0.1~3kV/mmの直流電圧を印加し、圧電層11を分極処理することによって、本発明の積層型圧電素子10を利用した積層型圧電アクチュエータが完成し、リード線6を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極4を介して内部電極2に電圧を印加させれば、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。

【0065】

さらに、外部電極4の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材7を形成してもよい。この場合には、外部電極4の外面に導電性補助部材7を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材7に流すことができ、外部電極4に流れる電流を低減できるという理由から、外部電極4が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

【0066】

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

【0067】

さらに、導電性補助部材7を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材7を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

【0068】

尚、本発明の積層型圧電素子10及びその製造方法はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。例えば、保護層に金属14を分散させる際に、上記では保護層12を配した積層体10aの両端面に金属層8を印刷し、焼成して保護層12に金属14を分散させていたが、保護層12を形成するグリーンシートに予め金属14を添加してもよい。また、積層体10aの焼成温度に比べ融点が比較的低い金属14を分散させる場合には、例えば、るつぼの中に積層体10aを配し、その近傍に金属14を設けて同時焼成することにより、金属14から飛散する金属蒸

気を保護層 14 に蒸着させて分散するようにしてもよい。

【0069】

また、上記では、圧電層 11 の対向する側面に外部電極 4 を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一对の外部電極 4 を形成してもよい。

【0070】

図 4 は、本発明の噴射装置を示すもので、収納容器 31 の一端には噴射孔 33 が設けられ、また収納容器 31 内には、噴射孔 33 を開閉することができるニードルバルブ 35 が収容されている。

【0071】

噴射孔 33 には燃料通路 37 が連通可能に設けられ、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

【0072】

また、ニードルバルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、収納容器 31 に形成されたシリンダ 39 と摺動可能なピストン 41 となっている。そして、収納容器 31 内には、上記した圧電アクチュエータ 43 が収容されている。

【0073】

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ 43 が電圧を印加されて伸長すると、ピストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 43 が収縮し、皿バネ 45 がピストン 41 を押し返し、噴射孔 33 が燃料通路 37 と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

【0074】

また、本発明の噴射装置は、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、または、燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、実施可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0075】

本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

【0076】

まず、チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$) を主成分とする圧電セラミックの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み $150 \mu\text{m}$ の圧電体 11 になるセラミックグリーンシートを作製した。

【0077】

このセラミックグリーンシートの片面に、任意の組成比で形成された銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により $3 \mu\text{m}$ の厚みに形成されたシートを 300 枚、積層体用として用意した。これとは別に、保護層 12 になりうる厚み $100 \mu\text{m}$ のグリーンシートを上記の方法で作製し、これらを保護層 5~20 枚、積層体 300 枚、保護層 5~20 枚となるように順に積層し、プレスした。

【0078】

次に、Pd、Ni、Cu、Ag、Na、Pb、W、またはMoにバインダーを加えた導電性ペーストや銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストを、保護層 12 を有する積層体 10a の両端面、即ち、保護層 12 の端面に $5 \mu\text{m}$ の厚さでスクリーン印刷して金属層 8 を形成した。その後、 1000°C で一定時間焼成した後に金属層 8 を平面

研削盤等により除去した。

【0079】

そして、ダイシング装置により積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ $50\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝 3 を形成し、該溝 3 にシリコンゴムを充填して硬化させた。

【0080】

次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を 90 体積%と、残部が平均粒径 $2\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が 640°C の非晶質のガラス粉末 10 体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計質量 100 質量部に対して 8 質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

そして、銀ガラスペーストのシートを積層体の外部電極面に転写し、 650°C で 30 分焼き付けを行い、3 次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極を形成した。なお、この時の外部電極の空隙率は、外部電極の断面写真の画像解析装置を用いて測定したところ 40% であった。なお、圧電体 1、内部電極 2 および外部電極 4 の原料中に K_2CO_3 あるいは Na_2CO_3 粉末を添加した。得られた焼結体の圧電体、内部電極および外部電極に含まれるアルカリ金属は ICP 分析を用いて検出した。

【0081】

また、比較例として図 5 に示すような、保護層に外部電極とは通電しない電極を設けた積層型圧電素子を作製した。ここで、前記積層型圧電素子の圧電体は上述した本発明と同様の組成であり、また、内部電極と保護層に配された電極は銀とパラジウムの比率が ? : ? で構成されている。そして、保護層 10 枚、積層体 300 枚、保護層 10 枚の順で積層した後に、上述した本発明と同様の方法で外部電極、リード線等を具備させて積層型圧電素子を作製した（表 1 の試料番号 1）。

【0082】

その後、外部電極 4 にリード線 6 を接続し、正極及び負極の外部電極 4 にリード線 6 を介して $3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を 15 分間印加して分極処理を行い、図 1 に示すような積層型圧電素子を用いた積層型圧電アクチュエータを作製した。

【0083】

得られた積層型圧電アクチュエータに 170V の直流電圧を印加した結果、積層方向に $45\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電素子に室温で $0\sim+170\text{V}$ の交流電圧を 150Hz の周波数にて印加し駆動試験を行った。

【0084】

そして、この積層型圧電素子が駆動回数 1×10^9 回まで連続駆動試験を行い、この際に、不良になった数を不良率として表した。また、保護層 12 に分散させた金属 14 については、保護層 12 の任意の断面で 3 箇所、EPMa で分析し、金属の分散の有無を調べた。一方、保護層 12 の金属 14 の含有量は、保護層 12 の任意の 3 箇所を試料を取り出し、各々の試料に対して ICP 発光分析を行い、算出された含有量の平均値とした。結果は表 1 に示すとおりである。尚、表 1 に示してある焼成温度に対する分散させた金属の融点の比率とは、積層体 10a の焼成温度に対して、分散させた金属の融点の割合を示している。

【表 1】

| No | 金属の分散 | 焼成温度に対する分散させた金属の融点の比率 (%) | 分散させた金属の組成 | 内部電極組成 | 金属の分散量 (質量%) | 保護層の厚み (mm) | 連続耐久試験後の不良率 (%) |
|----|-------|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------|
| *1 | 無し | | | 95Ag-5Pd | 0 | 0.5 | 9 |
| 2 | 有り | 218 | W | 95Ag-5Pd | 0.0001 | 0.5 | 3 |
| 3 | 有り | 282 | Mo | 95Ag-5Pd | 0.0002 | 0.5 | 4 |
| 4 | 有り | 130 | Pd | 95Ag-5Pd | 0.03 | 0.5 | 0.7 |
| 5 | 有り | 120 | Ni | 95Ag-5Pd | 0.03 | 0.5 | 0.8 |
| 6 | 有り | 90 | Cu | 95Ag-5Pd | 0.08 | 0.5 | 0.8 |
| 7 | 有り | 80 | Ag | 95Ag-5Pd | 0.06 | 0.5 | 0.4 |
| 8 | 有り | 73 | Na | 95Ag-5Pd | 0.09 | 0.5 | 0.6 |
| 9 | 有り | 27 | Pb | 95Ag-5Pd | 0.03 | 0.5 | 0.9 |
| 10 | 有り | 80、130 | 99.99Ag-0.01Pd | 99.99Ag-0.01Pd | 0.1 | 0.5 | 0.07 |
| 11 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 0.5 | 0.05 |
| 12 | 有り | 80、130 | 90Ag-10Pd | 90Ag-10Pd | 0.1 | 0.5 | 0.06 |
| 13 | 有り | 80、130 | 85Ag-15Pd | 85Ag-15Pd | 0.1 | 0.5 | 0.07 |
| 14 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.001 | 0.5 | 0.5 |
| 15 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.01 | 0.5 | 0.3 |
| 16 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 0.5 | 0.05 |
| 17 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 1.2 | 0.5 | 1.2 |
| 18 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 0.1 | 0.06 |
| 19 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 0.1 | 0.05 |
| 20 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 1.0 | 0.05 |
| 21 | 有り | 80、130 | 95Ag-5Pd | 95Ag-5Pd | 0.1 | 2.0 | 0.05 |

*を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである

【0085】

この表 1 から、比較例である試料番号 1 の積層型圧電アクチュエータは、保護層に電極を設けたために、連続駆動試験中に積層型圧電素子の振動による応力で保護層中の電極と圧電層の界面にクラックが発生し、不良率が高くなった。

【0086】

これに対して、本発明の実施例である試料番号 2～21 の積層型圧電アクチュエータは、保護層 12 に金属を分散させたため、保護層 12 と圧電層 13 との間に生じる焼成収縮時の応力を緩和および均一化するとともに、高電圧、長時間の連続的な使用においても保護層 12 におけるクラック等を抑制することができ、耐久性に優れていたため不良率が低下した。

【0087】

また、試料番号 2、3 では、電極層 8 を構成する金属の融点が積層体 10a の焼成温度よりも著しく高かったため、保護層 12 中に金属 14 が分散し難く、上述した効果を奏しにくかった。

【0088】

また、試料番号 17 では、金属 14 の分散量が保護層 12 に対して 1.0 質量%を超えたため、保護層 12 の絶縁性が劣化して絶縁破壊を引き起こし、不良率が若干高くなった。

【0089】

一方で、試料番号 4～16、18～21 では、金属 14 の分散量が保護層 12 に対して 0.001～1.0 質量%であったため、上述した効果を奏しやすかった。特に、上記分散量が 0.1 質量%で、かつ金属 14 が銀とパラジウムから構成されている、即ち、金属 8 が内部電極 2 を構成する金属を含有している試料番号 11～13、16、および 18～21 では、保護層 12 の絶縁性を保ち、かつ金属 14 の保護層 12 への拡散が容易であったため、高電圧、長時間の連続的な使用においても保護層 12 におけるクラック等を抑制することができ、耐久性に優れていたため不良率が著しく低下した。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図 1】本発明の積層型圧電素子を示すもので、(a)は斜視図、(b)は圧電層、内部電極層、および保護層の積層状態を示す側面図である。

【図 2】外部電極の外面に導電性補助部材を形成した積層型圧電素子を示すもので、(a)は斜視図、(b)は断面図である。

【図 3】本発明の積層型圧電素子の製造方法を示す一工程における電極層と保護層の積層状態を示す側面図である。

【図 4】本発明の噴射装置を示す説明図である。

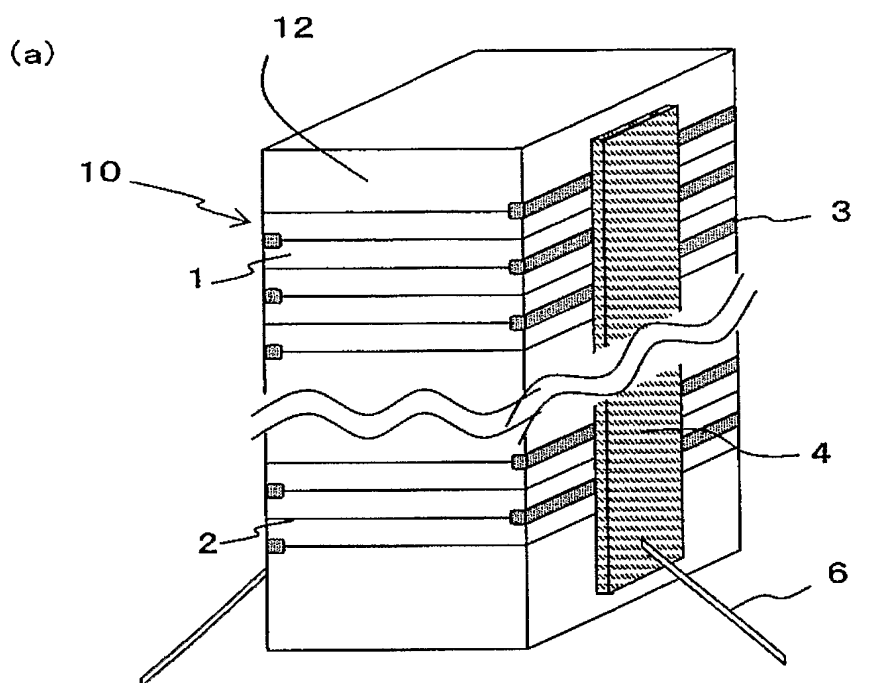
【図 5】従来の積層型圧電素子の部分拡大側面図を示す。

【符号の説明】

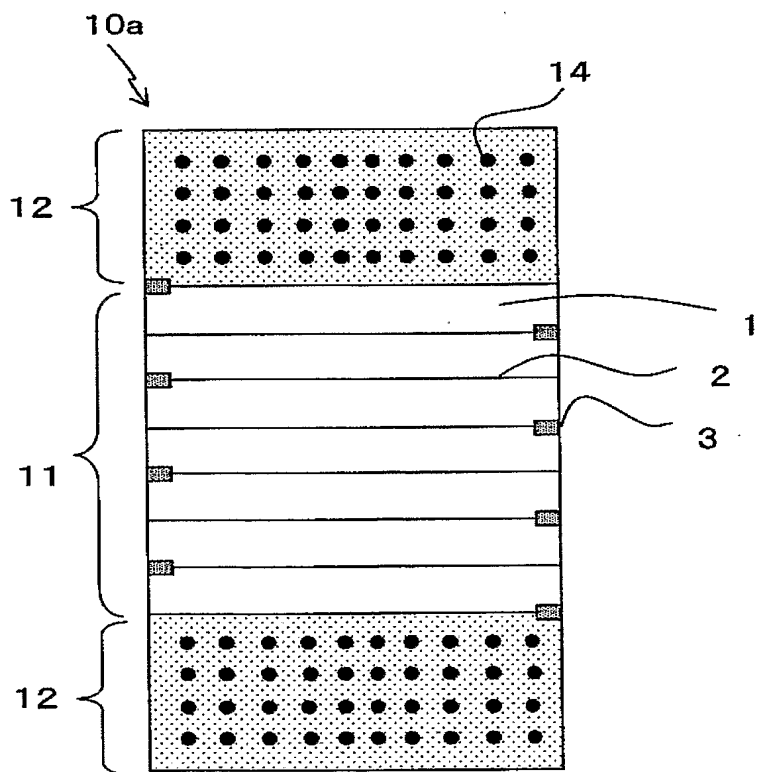
【 0 0 9 1 】

- 1 . . . 圧電体
- 2 . . . 内部電極
- 3 . . . 溝
- 4 . . . 外部電極
- 6 . . . リード線
- 7 . . . 導電性補助部材
- 8 . . . 電極層
- 1 0 . . . 積層型圧電体素子
- 1 0 a . . . 積層体
- 1 1 . . . 圧電層
- 1 2 . . . 保護層
- 1 4 . . . 金属
- 3 1 . . . 収納容器
- 3 3 . . . 噴射孔
- 3 5 . . . バルブ
- 4 3 . . . 圧電アクチュエータ
- 5 1 . . . 圧電体
- 5 2 . . . 内部電極
- 5 4 . . . 外部電極
- 6 1 . . . 電極
- 6 2 . . . 保護層
- 6 3 . . . 圧電層

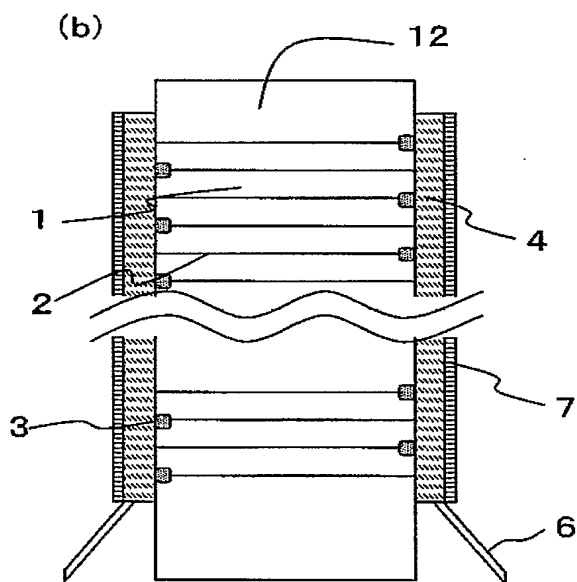
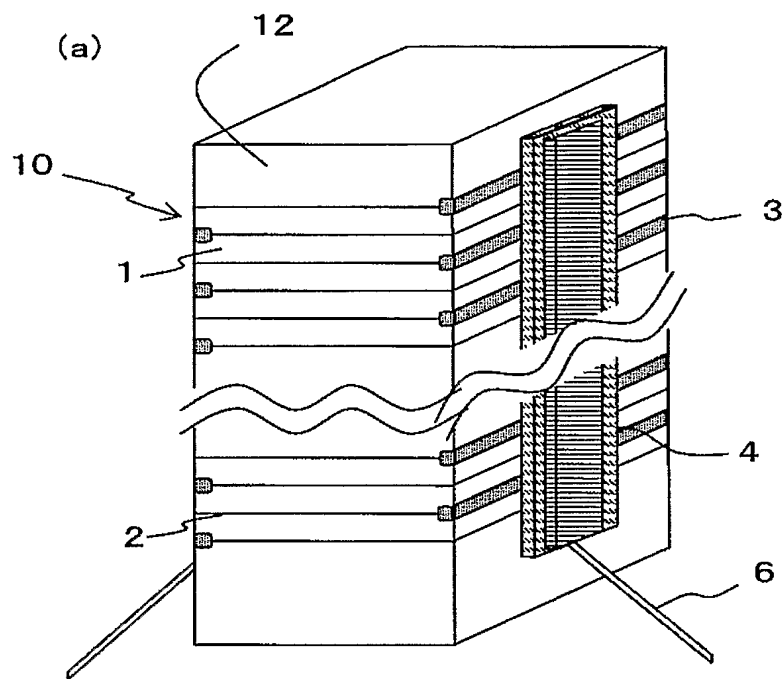
【書類名】 図面
【図 1】



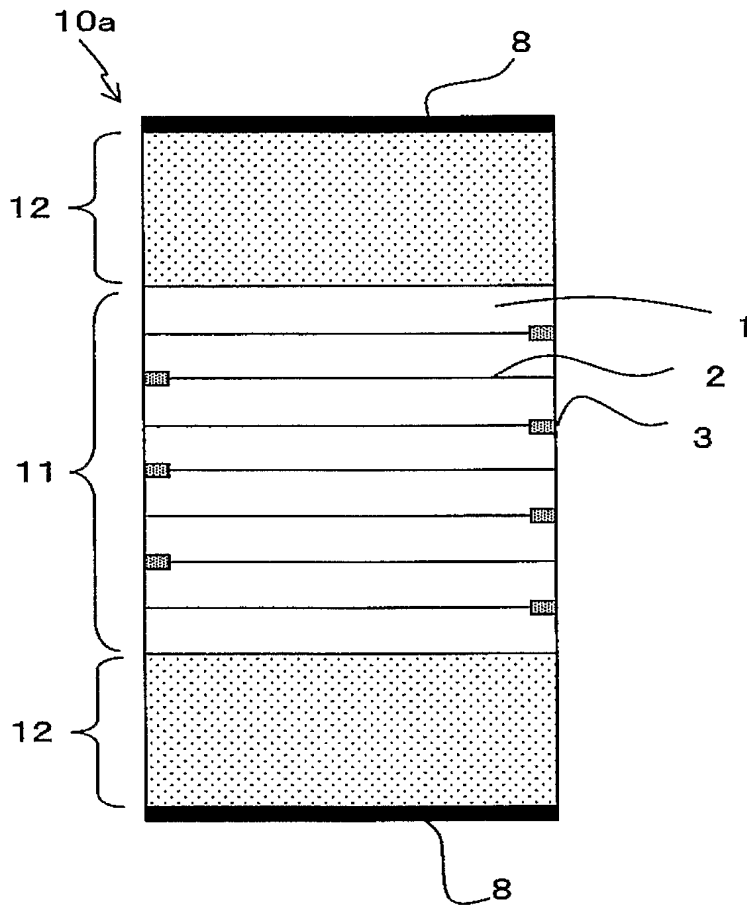
(b)



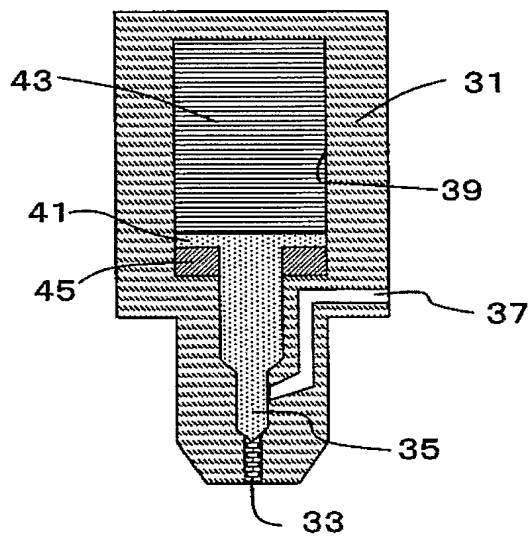
【図 2】



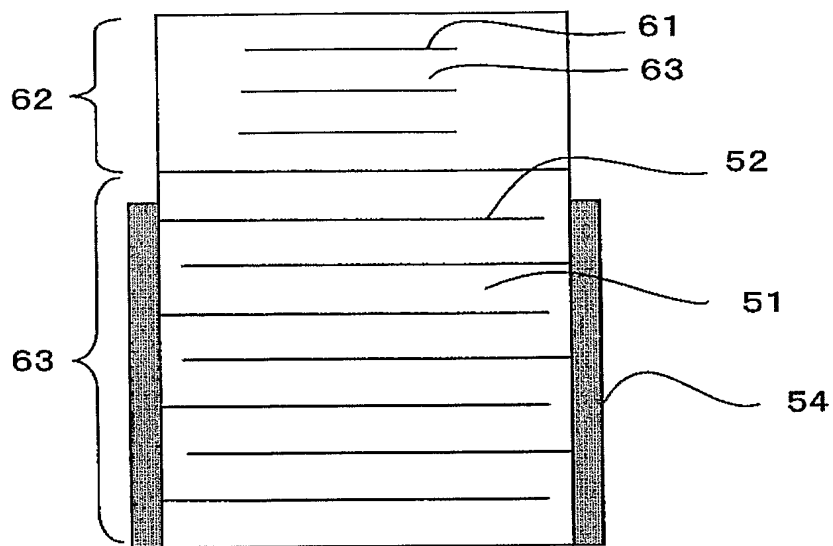
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 積層型圧電素子において、高電圧、長時間の連続運転における耐久性を向上させる。

【解決手段】 少なくとも 1 つの圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる積層体を有し、該積層体の積層方向の両端面に圧電材料よりなる保護層を配し、前記積層体の側面に前記内部電極が一層おきに交互に接続された一对の外部電極を具備し、該外部電極に電界を印加して駆動する積層型圧電素子において、前記保護層に金属を分散させるようにする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 9 4 0 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

[変更理由] 住所変更

住 所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

氏 名 京セラ株式会社